

La mesure des émissions gazeuses, et plus particulièrement des odeurs, comme outil de caractérisation de matériaux et de processus.

Jacques NICOLAS, Anne-Claude ROMAIN, Christophe DEGRAVE, Roland NEYRINCK, Gilles ADAM (Université de Liège-Belgique)

Marc LOR (CSTC-Belgique)

Eddy GOELEN (VITO-Belgique)

Département des Sciences et Gestion de l'Environnement

Unité "Surveillance de l'Environnement"

j.nicolas@ulg.ac.be



2000...2007 → initiateurs du Service d'Analyse des Milieux Intérieurs dans la province belge du Luxembourg (**SAMI-Lux**)



Missions du service

- Recherche de polluants et de leur source à l'intérieur des bâtiments ;
- Conseils pour améliorer la qualité de l'air ;
- Collaboration avec les médecins pour établir un lien éventuel entre un problème de santé et la présence de polluants dans l'habitation.

Déroulement d'une intervention (environ 50 par an)
(demande préalable d'un médecin)

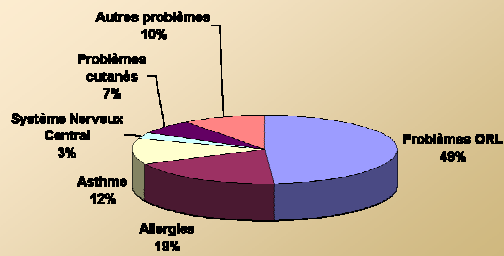
1. FORMULAIRE

- composition du ménage et problèmes de santé
- habitation
- environnement immédiat

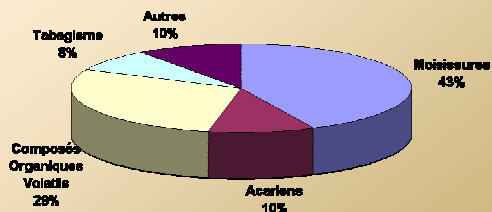
2. VISITE DE LA MAISON

- Analyses sur place (appareils portables)
- Prélèvements d'échantillons (envoyés en laboratoire)

Bilan - problèmes de santé



Bilan - polluants



Bilan → beaucoup de problèmes de...

matériaux



Moisissures
COV

et de
combustion

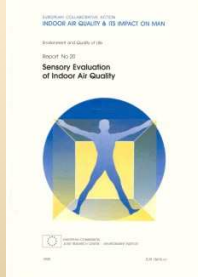


COV + CO
poussières

→ intérêt de s'occuper du **diagnostic** des émissions atmosphériques des matériaux et des processus générateurs d'énergie.

→ importante information existante (au niveaux international, européen, nationaux)

Nombreux rapports



Normes **internationales** de mesure et contrôle des paramètres de l'air intérieur
→ ex. série **ISO 16000**

Initiatives **européennes** dans le cadre du **EHAP** (European Environmental and Health Action Plan 2004-2010)
→ ex. European Construction Products Directive (**CPD**) visant à harmoniser les diverses approches d'évaluation des substances dangereuses émises par les matériaux de construction

Initiatives **nationales** (souvent volontaires) pour "normaliser" les méthodes de mesure et les valeurs limites d'émission ou d'exposition

Première démarche : faire le point sur les **politiques de produits** dans le contexte de la qualité de l'air intérieur.

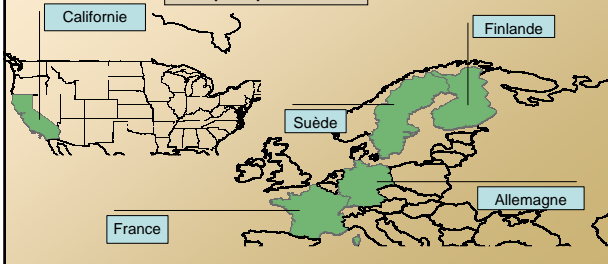
Inventaire pour 14 polluants considérés comme prioritaires:

- | | |
|------------------------------|---------------------------------|
| ▪ formaldéhyde | ▪ perméthrine |
| ▪ 1,2,4 triméthylbenzène | ▪ D-limonène |
| ▪ α-pinène | ▪ benzène |
| ▪ toluène | ▪ acétaldéhyde |
| ▪ triclosan | ▪ chlorure de vinyle |
| ▪ di-isocyanate de méthylène | ▪ trichloroéthylène |
| ▪ éthers de glycol | ▪ retardateurs de flamme bromés |

En considérant les initiatives européennes



et les politiques de 5 états



deux approches de politique de produits

- approche orientée "atmosphère" (valeurs limites de concentration de polluants dans l'atmosphère)
 - contrôle difficile
- approche orientée "produits" (valeurs limite du contenu en polluants dans les matériaux)
 - approche conseillée en général

au niveau européen

- la législation est assez pauvre et uniquement pour quelques substances
 - le benzène (<0.1% en masse dans les produits)
 - les retardateurs de flamme bromés (<0.1% de pentaBDE -penta-bromo-diphényl-éther- et d'octaBDE)
 - les éthers de glycol : certains limités aux usages professionnels
 - le chlorure de vinyl : <1 mg/kg si contact avec des aliments
 - le formaldéhyde : concentration limite pour une émission dans une chambre test normalisée (0.15 mg/m³)

au niveau des états

- seul produit commun à toutes les législations : le formaldéhyde
- initiatives en général volontaires
 - agréments volontaires des industries
 - bases de données de substances dangereuses
 - ambulances vertes
 - système de labellisation

➔ approche particulièrement intéressante

Labellisation

exemple en Finlande :

- "Classification of Indoor Climate, Construction and Finishing Materials" (1995)
- Trois classes de matériaux :

Émissions à l'âge de 4 semaines	M1	M2	M3
	mg/m ² h		
COV totaux	<0.2	<0.4	autres
Formaldéhyde	<0.05	<0.125	autres
Ammoniac	<0.03	<0.06	autres
Produits carcinogènes classés dans le groupe I par l'IARC	<0.005	<0.005	autres
Odeur	pas d'odeur	pas d'odeur "significative"	autres

➔ Système très efficace qui porte ses fruits : la qualité de l'air dans les immeubles construits avec ces matériaux est meilleure

Etape suivante : tester et comparer les **méthodes de mesure** des émissions gazeuses générées par les matériaux de construction.

Dans le cadre de la "Construction Products Directive" (CPD) visant à harmoniser les diverses approches d'évaluation des substances dangereuses émises par les matériaux de construction

Inventaire des méthodes :

COV

- ex. : série ISO 16000 (ex. : ISO16000-2 : échantillonnage du formaldéhyde, ISO16000-9 : chambres de test, ISO16000-25 : détermination des semi-volatils dans les micro-chambres, ...)
- + beaucoup d'autres séries ISO, CEN (Europe), Blue Angel, VDA, DIN (Allemagne), NBN (Belgique), ASTM (USA), Önorm (Autriche), NF, AFNOR, AFSSET (France), JIS (Japon), ...

démarche similaire pour **particules** et les **odeurs**.

Au total : **163** méthodes inventoriées pour les COV, **33** pour les particules et **29** pour les odeurs

Evaluation des méthodes de mesure des COV :
surtout : ISO 16000 – protocole AFSSET (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail) d'octobre 2006 – AgBB (Allemagne – Mars 2008)

Originalité de la démarche : **comparaison de 4 chambres-test**







	Volume(m³)	Renouvellement d'air (h⁻¹)	Facteur de charge (m²/m³)	Flux surfacique spécifique (m³/m²h)
µ-chambre	3.2 10⁻⁶	1875	400.6	4.68
FLEC	35 10⁻⁶	514	507	1.01
1 m³	1	0.5	0.4	1.25
50 m³	50.53	0.5	0.42	1.19

Pour 8 matériaux (sélectionnés sur base de travaux antérieurs sur le sujet)

3 types de revêtements de sol PVC ("vinyls")



1 type de moquette



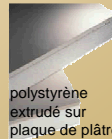
1 type de linoléum



3 types de matériaux isolants



laine de verre

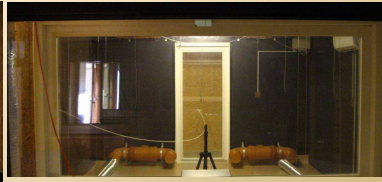


polystyrène extrudé sur plaque de plâtre



polystyrène expansé sur plaque de fibre de bois

Echantillonnage sans perturber l'air ambiant après 3, 7 et 28 jours



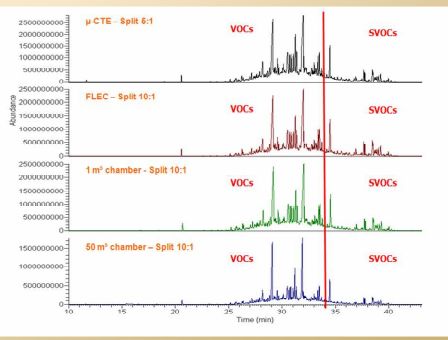
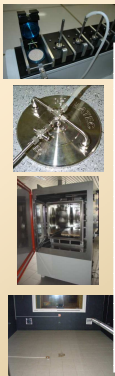
Puis analyse par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse



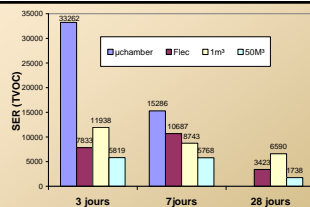
Quelques résultats : comparaison des chambres

Chromatogrammes qualitativement ressemblants

Echantillon de revêtement de sol PVC après 3 jours



Les COV majeurs sont les mêmes et les COV totaux décroissent de la même manière dans les différentes chambres



Analyse plus détaillée

→ dans la micro-chambre : composés trop peu concentrés, quantification impossible

→ grande similitude entre FLEC et chambre de 1 m³

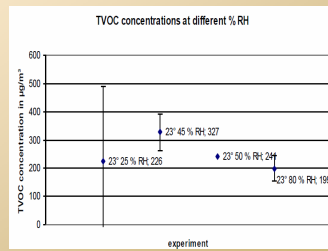
→ chambre de 50 m³ ≅ chambre de 1 m³ mais davantage de bruit de fond

→ **conclusion :**

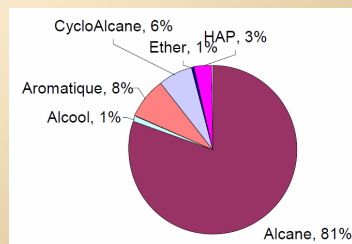
qualitativement → similitudes

quantitativement → quelques différences

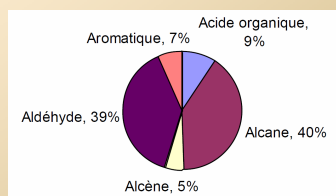
apparemment : moins de COV à haute humidité (à confirmer)



Vinyls →



- + quelques composés (comme 1-hexanol, 2-ethyl) issus de la dégradation des plastifiants (utilisés pour rendre le PVC plus souple)



Chemical structure of 1,3-bis(4-oxocyclohexyl)propan-2-ol. The structure shows a central propan-2-ol chain with two 4-oxocyclohexyl groups attached at the 1 and 3 positions. The atoms are numbered 1 through 13, with the carbonyl carbons of the cyclohexyl rings being 1 and 13, and the carbons of the central chain being 2, 3, and 4.

Moquette

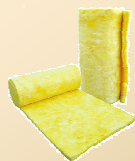


Quelques composés émis en assez faible quantité :
cyclohexanol, 2-ethyl-1-hexanol, 3-cyclohexen-1-yl-
benzene, undecane and pentamethylheptane

En général : composés moins volatils

??? quid de l'encollage ???

Laine de verre



Pratiquement aucun composé volatil émis

Polystyrène extrudé sur plaque de plâtre



aromatiques : styrène, xylène, ...

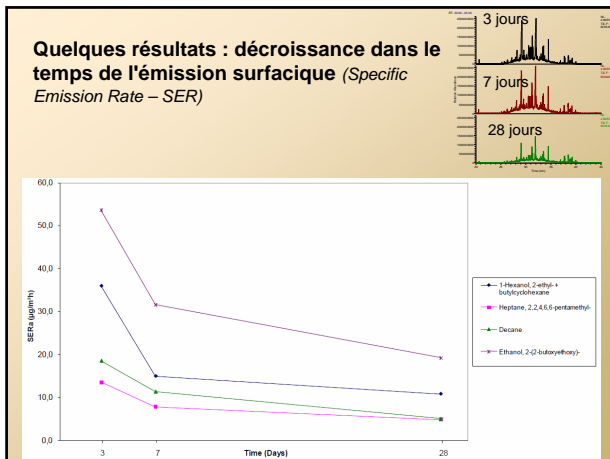
Polystyrène expansé sur plaque de fibre de bois

mêmes aromatiques : styrène, xylène, ...

+ agent d'expansion du polystyrène → pentane

+ terpènes provenant du bois (p.ex. : alpha-pinène)





Mesurer l'**odeur** comme une des caractéristiques de qualité d'un matériau → 1. Aspects qualitatifs

Qualité : odeur de chou, d'œuf pourri, de moisi, ...

Ex.: sulfure de diméthyle, mercaptans Ex.: sulfure d'hydrogène

Caractère hédonique : "bonne odeur" ou "mauvaise odeur"

Mesurer l'**odeur** comme une des caractéristiques de qualité d'un matériau → 2. Aspects quantitatifs

Concentration de l'odeur → mesurée par **olfactométrie dynamique**
 = nombre de fois qu'il faut diluer l'échantillon pour arriver au seuil de perception "moyen" de 6 individus

Problème pour l'indoor → la concentration excède rarement 300...400 uo/m³ et est très près du "bruit de fond" de l'appareil

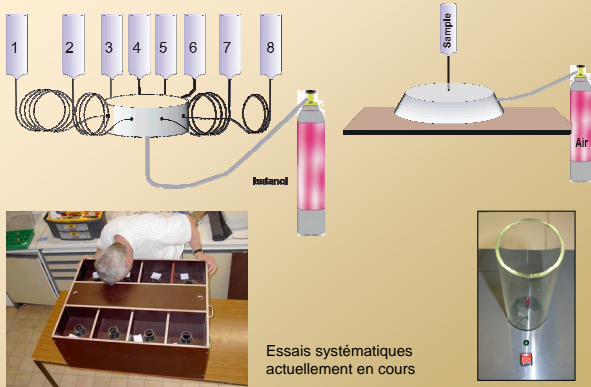
Mesurer l'**odeur** comme une des caractéristiques de qualité d'un matériau → 2. Aspects quantitatifs



Intensité de l'odeur → mesurée par classement sur une échelle (par exemple de 0 à 10)

Problème → grande diversité selon les individus si pas de référence

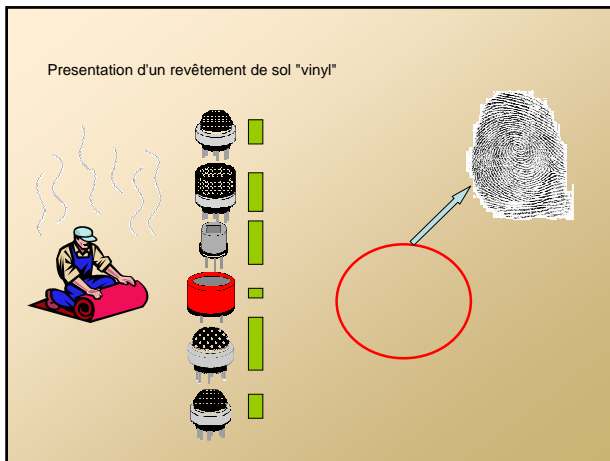
Echelle de référence = 8 dilutions de butanol

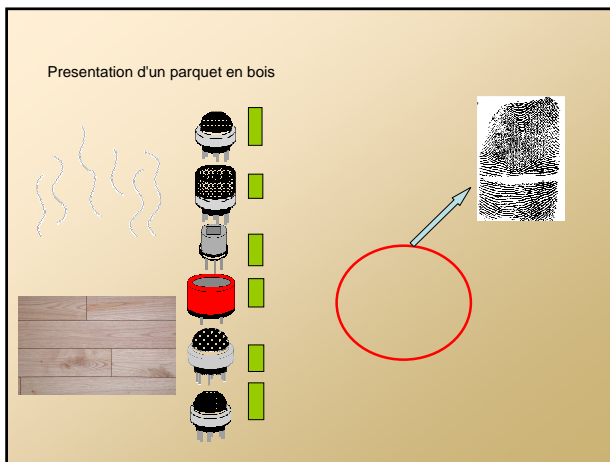


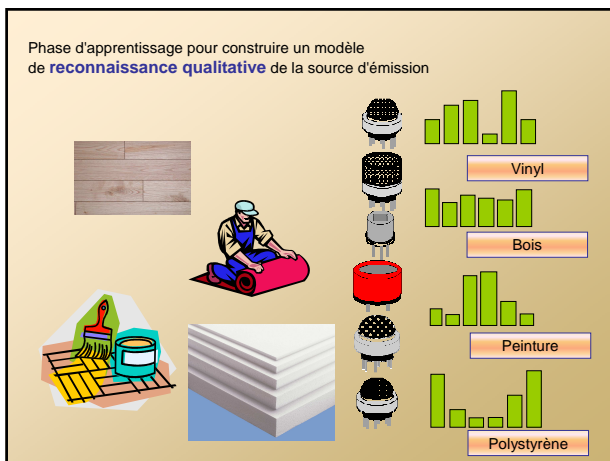
Mais les émissions, dont le niveau d'**odeur**, évoluent au cours du temps → idée du "**nez électronique**"

Système multi capteurs **non-spécifiques** → Evaluation globale des émissions gazeuses par analyse de la "signature" caractéristique de chaque source

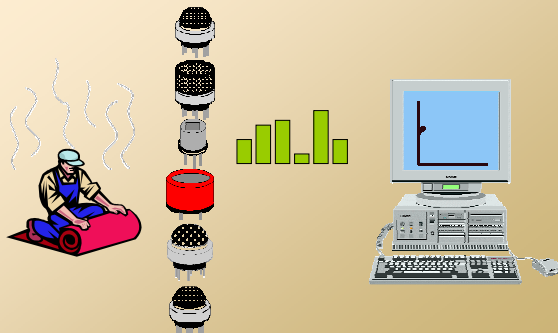




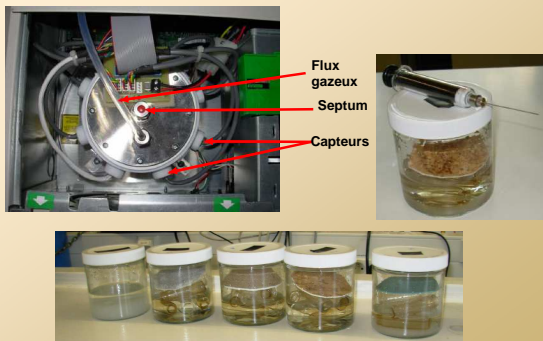




Suivi continu des émissions avec un "indice-odeur" quantitatif pour prévoir le niveau de l'odeur d'une source



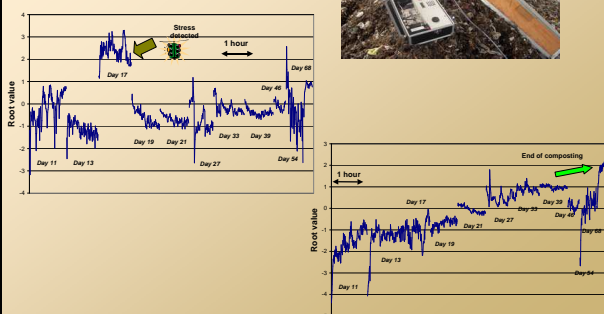
Essais sur les matériaux (les mêmes que ceux testés dans les chambres)



→ Bonne reconnaissance qualitative des matériaux
→ à suivre...

Essais sur un andain de compost
→ odeur = variable de process

Relier les signaux des capteurs à des "événements" caractéristiques.



Essais sur du biogaz en cours de formation dans un bio-méthaniseur à la ferme

Objectif : détection précoce de problèmes dans la formation de biogaz



Exemple : acidose (chute du pH qui "tue" les bactéries méthanogènes)
Conséquence : perte sèche pour l'exploitant qui peut jeter toute la matière et recommencer.

→ détection du pH dans la phase liquide → trop tard

→ ?? détection dans la phase gazeuse d'acides gras volatils ou autres substances précurseurs de l'acidose

Conclusions

Le suivi des émissions gazeuses générées par les (bio-)matériaux de construction ou au cours d'un (bio-)processus énergétique est une piste séduisante :

- pour caractériser la matière
- pour produire une variable de monitoring et éventuellement de contrôle du processus
